

(11)Publication number:

2002-219864

(43)Date of publication of application: 06.08.2002

(51)Int.CI.

B41M 5/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2001-018754

(71)Applicant: THE INCTEC INC

(22)Date of filing:

26.01.2001

(72)Inventor: SUGITA YUKIO

TAMURA MITSUISA AKEDA HIDEJI

(54) MATERIAL TO BE RECORDED BY INK-JET

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material to be recorded by ink—jet, which has excellent lustrous properties, is excellent in drying properties and an image reproducibility and has enough endurable physical properties for outdoor use without through the laminating work of a plastic film. SOLUTION: In the material to be recorded by ink—jet, which is made by forming an ink absorbing layer on a base material, the ink absorbing layer is made of a cellulose acetate butylate including 3 to 29.5 wt.% of acetyl group, 17 to 50 wt.% of butanoyl group and 1 to 3 wt.% of hydroxyl group.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

05.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-219864 (P2002-219864A)

(43)公開日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

B41M 5/00

B41J 2/01 B41M 5/00

В 2C056

B41J 3/04 101Y 2H086

#### 審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2001-18754(P2001-18754)

(71)出願人 000183923

ザ・インクテック株式会社

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地

(22)出願日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(72) 発明者 杉田 行生

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・

インクテック株式会社内

(72) 発明者 田村 充功

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・

インクテック株式会社内

(74)代理人 100081787

弁理士 小山 輝晃

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 インクジェット被記録材料

#### (57) 【要約】

【課題】 優れた光沢性、乾燥性、画像再現性に優れ、 かつプラスチックフィルムをラミネート加工しないでも 屋外の使用に十分に耐え得る物性を持ったインクジェッ ト用被記録材料を提供すること。

【解決手段】 基材にインク吸収層を形成してなるイン クジェット被記録材料において、上記インク吸収層が、 アセチル基3~29. 5重量%、ブタノイル基17~5 0 重量%および水酸基1~3 重量%を含有するセルロー スアセテートブチレートからなることを特徴とするイン クジェット被記録材料。

10

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材にインク吸収層を形成してなるイン クジェット被記録材料において、上記インク吸収層が、 アセチル基3~29.5重量%、ブタノイル基17~5 0 重量%および水酸基1~3 重量%を含有するセルロー スアセテートブチレートからなることを特徴とするイン クジェット被記録材料。

【請求項2】 セルロースアセテートブチレートが、軟 化点155~205℃である請求項1に記載のインクジ エット被記録材料。

【請求項3】 インク吸収層が、さらに塩化ビニルー酢 酸ビニル共重合体を含有する請求項1または2に記載の インクジェット被記録材料。

【請求項4】 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体が、重 合度200~860、水酸基価25mg/g以上の重合 体である請求項1~3のいずれか1項に記載のインクジ ェット被記録材料。

【請求項5】 セルロースアセテートブチレート100 重量部に対して、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を1 0~15重量部の割合で含有する請求項4に記載のイン クジェット被記録材料。

【請求項6】 基材が、塩化ビニル樹脂シートまたは合 成紙である請求項1~5のいずれか1項に記載のインク ジェット被記録材料。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、グリコールエーテ ル類を主溶剤とする非水系溶媒中に顔料を分散したイン クジェットインクを用いて印字可能な被記録材料であっ て、インクの乾燥性、形成された印字画像の光沢性、印 30 刷適性などが優れたインクジェット被記録材料に関す る。

# [0002]

【従来の技術】一般に、インクジェット印刷システムで は、インクジェットインクをコンピュターなどからの電 気信号に応じてインクの液滴をプリントヘッドあるいは スプレイノズルから高速でインクジェット被記録材料に 向けて噴射し、該被記録材料のインク吸収層に所望の画 像を形成している。これらのインクジェットインクは、 着色剤として染料または顔料を使用して、これらの着色 40 剤を水性ビヒクルに分散したものを使用している。

【0003】上記の被記録材料のインク吸収層は、一般 に、着色剤として染料をベースとしたインクに対応した ものが使用されており、染料インキの吸着性、定着性、 発色性など、主にオフィスや家庭などでの使用に堪え得 る性能を満足する程度であり、耐水性や耐光性に対して は十分な性能を発揮していない。最近、インクジェット 印刷システムが、大型の屋外用のポスター、ディスプレ イ、公告掲示板などの使用に堪え得るように、顔料をベ ースとしたインクを用いて耐光性、耐水性、光沢性、画 50 検討した結果、特定のセルロースアセテートブチレート

像再現性などに優れた印字画像を形成し得る被記録材料 の提供が望まれている。

【0004】このために、顔料を使用したインクジェッ トインク用の被記録材料が検討されている。しかしなが ら、顔料を使用したインクジェットインクは、従来の染 料を使用したインクに比べて乾燥が速いために、乾燥を 遅く設定している。また、インクを吸収する被記録材料 のインク吸収層は、インクの吸収性および定着性を向上 するためにインク吸収層の印字面が多孔質層などのマッ ト面になっており、印字画像に要求される十分な光沢が 得られない。さらにインク吸収層が、多孔質層などの吸 収面になっているため、そのままで使用する場合には、 屋外での使用には性能的に問題があり、屋外使用の場合 には、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム などのプラスチックフィルムをラミネート加工すること が必要となる。

【0005】また、従来のインク吸収層を有している被 記録材料は、使用するインクジェットインクの種類や、 プリンターの種類、印刷条件、要求される印刷適性など によって、該被記録材料を選択しなければならないとい う問題があり、また、インク吸収層を有せず、被記録材 料に直接インクジェットプリントするインクも試みられ ているが、被記録材料の種類によってインクを選択しな ければならないという問題があり、顔料をベースとした インクジェットインクの乾燥性、印字画像の耐光性、光 沢性、画像再現性に優れたインク吸収層を有する被記録 材料は提供されていないのが現状である。さらに染料イ ンクのインク吸収層として親水性の吸収性ポリマーを使 用したものは、印字画像の耐水性が劣り水滴の付着によ って印字画像が不鮮明になるなどの問題がある。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、グリ コールエーテル類を含む顔料タイプのインクジェットイ ンクを用いて、印字可能な被記録材料を提供することで ある。また、本発明の目的は、上記顔料インクを用いて 形成された印字画像が、優れた光沢性、乾燥性、画像再 現性などに優れ、かつプラスチックフィルムをラミネー ト加工しないでも屋外の使用に十分に耐え得るインクジ ェット被記録材料を提供することである。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本 発明によって達成される。すなわち、本発明は、基材に インク吸収層を形成してなるインクジェット被記録材料 において、上記インク吸収層が、アセチル基3~29. 5重量%、ブタノイル基17~50重量%および水酸基 1~3重量%を含有するセルロースアセテートプチレー トからなることを特徴とするインクジェット被記録材料 を提供する。

【0008】本発明者は、前記の課題を解決すべく鋭意



を用いて、インク吸収層を形成することにより、グリコ ールエーテルを含む顔料タイプのインクジェットインク により印字可能であり、優れたインク乾燥性、画像の光 沢性、画像再現性などを有し、かつプラスチックフィル ムをラミネート加工しないでも、屋外の使用に十分に耐 え得る印字画像が得られる被記録材料が得られることを 見出した。

### [0009]

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて 本発明をさらに詳しく説明する。本発明を主として特徴 10 づけるセルロースアセテートブチレートは、アセチル基 3~29.5重量%、ブタノイル基17~50重量%お よび水酸基1~3重量%を含有するセルロースアセテー トプチレートである。好ましくはアセチル基5~15重 量%、ブタノイル基35~40重量%、水酸基1.5~ 2. 5重量%のセルロースアセテートブチレートを使用 する。

【0010】ブタノイル基の含有割合が上記上限を越え る場合には、インクジェットインクの乾燥性が極端に低 下し、インク吸収層に亀裂が発現するという問題があ り、一方、ブタノイル基の含有割合が上記下限未満の場 合には、インクジェットインクの吸収性に乏しく、画像 再現性が低下するという問題がある。上記の如きセルロ ースアセテートブチレートは、イーストマンコダック社 から [CAB-381-2] や [CAB-381-2 0] などの商品名で入手して本発明で使用することがで

【0011】上記セルロースアセテートブチレートの軟 化点は、155~205℃であり、好ましくは170~ 195℃である。融点が上記上限を越える場合は、得ら れるインク吸収層におけるインクの吸収性の低下により 印字画像に問題があり、一方、融点が上記下限未満の場 合は、得られるインク吸収層のインクの乾燥性が低下し て、インク吸収層にベタツキが発現し、また、印字画像 面に亀裂が発現するという問題がある。

【0012】上記セルロースアセテートブチレートは、 単独でも使用できるが、必要に応じてインク吸収層と基 材との密着性を考慮して、さらに塩化ビニルー酢酸ビニ ル共重合体を添加することができる。該塩化ビニルー酢 酸ビニル共重合体の配合割合は、セルロースアセテート 40 ブチレート100重量部に対して10~15重量部の割 合である。該塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体の配合割 合が前記上限を越える場合には、インク吸収層における インクの乾燥性、画像再現性などが低下するという問題 がある。また、該塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体は、 重合度200~860の範囲で、かつ水酸基価が25m g/g以上、好ましくは $30\sim60$ mg/gのものであ る。

【0013】本発明の被記録材料の基材としては、ポリ

ボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、合成紙、 光沢紙など、好ましくは屋外用としてポリ塩化ビニルフ ィルムが挙げられる。上記基材は必要に応じてインク吸 収層の形成面をコロナ処理やプライマー処理して使用す ることができる。、

【0014】上記基材上にインク吸収層を形成すること によって、本発明の被記録材料が得られる。インク吸収 層の形成は、前記のセルロースアセテートブチレートを メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエンなどの有機 溶剤に均一に溶解分散し、必要に応じて添加剤を加え、 セルロースアセテートプチレートの濃度を10~20重 量%に調整した塗布液を基材面に塗布および乾燥するこ とによって行なわれる。上記添加剤としては、前記塩化 ビニルー酢酸ビニル共重合体以外に、フッ素系界面活性 剤などの界面活性剤、紫外線吸収剤、レベリング剤など の添加剤が挙げられる。

【0015】上記基材への上記塗布液のコーティング は、公知のコーティング方法、例えば、グラビアロール コーター、リバースロールコート、エアナイフコータ 20 ー、バーコーター、ブレードコーター、スプレーコータ ー、カーテンコーターなどで行なうことができる。乾燥 条件は、上記の基材およびインク吸収層の劣化を誘因し ない範囲であれば如何なる条件であってもさしつかえな い。インク吸収層の厚みは、5~25μm(乾燥膜厚) の範囲が好ましい。

【0016】本発明の被記録材料は、特に非水系の顔料 タイプのインクジェットインクによる印字画像の形成に 適している。非水系の顔料タイプのインク液媒体として は、グリコールエーテル系が好ましい。グリコールエー テルとして、例えば、ジエチレングリコールモノブチル エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテ ル、モノプロピレングリコールモノブチルエーテル、モ ノプロピレングリコールモノエチルエーテル、モノプロ ピレングリコールモノプロピルエーテル、モノプロピレ ングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコ ールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノへ キシルエーテル、プロピレングリコールモノエチレング リコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジ エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレング リコールモノプロピレングリコールモノペンチルエーテ ル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノブ チルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコ ールモノペンチルエーテルなどのグリコールエーテル類 が挙げられる。

【0017】上記インクの着色剤としては、顔料タイプ として、酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄、群青、紺青、カ ーボンブラック、コバルトブルー、黄鉛などの無機顔 料、アリリド系、アセト酢酸アリリドジスアゾ系、ピラ ゾロン系などの不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブル エステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカー 50 一、キナクリドン系、チオインジゴ系、インダスロン系 5

などの有機顔料が挙げられる。また、本発明の被記録材料は、染料タイプのインクジェットインクにも適用できる。該染料タイプの染料としては、アゾ染料、キノリン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、シアニン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、ニトロ染料、金属錯塩染料などの染料が挙げられる。

【0018】また、上記インクのバインダーとしては、前記のグリコールエーテル類を含有する溶剤に混合分散できる公知のインクジェット用のインクのバインダーであれば如何なるものでもさしつかえない。該インクのバインダー用樹脂としては、例えば、スチレンーアクリル樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、繊維素系樹脂などが挙げられ、必要に応じて、可塑剤、分散剤、ワックス、界面活性剤、帯電防止剤、粘度調整剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの公知の添加剤を添加したものも使用することができる。

【0019】前記の被記録材料への印字は、通常のインクジェットプリンターおよびプロッターを使用して、上 20記のグリコールエーテル類、着色剤、バインダーおよび添加剤からなる公知のインクジェットインクを使用して、通常のインクジェットプリント印刷条件にて実施することができる。

### [0020]

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中[部]および[%]

## (実施例3)

#### 塗工液C

・セルロースアセテートブチレート (イーストマンコダック社製、CAB-381-2)

13.5部

・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂(重合度 200~860、水酸基価30mg/g以上)

1.5部

・メチルエチルケトン

85.0部

# [0024]

## (実施例4)

#### 塗工液D

・セルロースアセテートブチレート(イーストマ ンコダック社製、CAB-381-20)

13.5部

・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂(重合度 200~860、水酸基価30mg/g以上)

1. 5部

・メチルエチルケトン

85.0部

#### [0025]

#### (比較例1)

#### 塗工液E

・セルロースアセテートブチレート(イーストマ

とあるのは重量基準である。

<実施例  $1\sim4$  および比較例  $1\sim5>$  下記の成分を均一に混合分散して塗布液( $A\sim$ H)を調製し、該塗布液をターポリン(ポリ塩化ビニルシート:厚み 0.1 mm)の表面に  $10\mu$  mの膜厚(乾燥膜厚)に塗工し、本発明および比較例の被記録材料( $A\sim$ H)を調製した。比較例 5 は公知の被記録材料(I)である。なお、セルロースアセテートブチレート中のアセチル基、ブタノイル基および水酸基は後記表 1 に示す。

#### 10 [0021]

#### (実施例1)

#### **全工液A**

セルロースアセテートプチレート(イーストマンコダック社製、CAB-381-2)

15.0部

・メチルエチルケトン

85.0部

#### 【0022】 **(実施例2)**

# 急工液B

・セルロースアセテートプチレート (イーストマンコダック社製、CAB-381-20)

15.0部

・メチルエチルケトン

85.0部

[0023]

ンコダック社製、CAB-551-0.01)

15.0部

・メチルエチルケトン

# [0026] (比較例2)

#### **竣工液**F

・セルロースアセテートプチレート(イーストマ ンコダック社製、CAB-551-0. 2)

15.0部

・メチルエチルケトン

85.0部

# [0027] (比較例3)

# **竣工液G**

- ・セルロースアセテートプチレート(イーストマ ンコダック社製、CAB-551-0.01) 13.5部
- ・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂(重合度 200~860、水酸基価30mg/g以上)

1. 5部

・メチルエチルケトン

85.0部

【0028】(比較例4)

## 塗工液 H ・ポリビニルブチラール樹脂

15.0部

・メチルエチルケトン

85.0部

【0029】(比較例5)

市販の被記録材料(ヒューレットパッカード社製、商品 名:HPビニル)

【0030】上記で得られた各々の被記録材料のインク 吸収層に、グリコールエーテルを主溶剤とする非水系の\* 85.0部

\*インクを市販のインクジェットプリンター (エプソン社 製、MI-8000C)を使用して印字を行ない、イン クの乾燥性、印字画像の光沢性および画像再現性を評価 した(解像度720dpi)。

【0031】(乾燥性)前記の印刷物の印刷直後の指触 乾燥状態を下記の基準にて判定した。

- 10 ◎:印刷表層部および印刷表層内部の乾燥も良好で、イ ンクのベタツキが無い。
  - ×:印刷表層部および印刷表層内部の乾燥が悪く、イン クのベタツキがある。

【0032】(光沢性)目視にて、前記の印刷物の光沢 状態を下記の基準にて判定した。

- ◎:印刷面に曇り、白化およびマット化などの発現が無 く、光沢がある。
- ×:印刷面に曇り、白化およびマット化などの発現が有 り、光沢が無い。
- 【0033】(画像再現性)目視にて、前記の印刷物の 画像再現性を下記の基準で判定した。
  - ○:印刷面に亀裂、ゆがみなどの発現が認められず、印 刷原稿に匹敵する印刷調子の再現性有り。
  - ×:印刷面に亀裂、ゆがみなどの発現が認められ、印刷 原稿に匹敵する印刷調子の再現性が無い。

以上の結果を下記表1に示す。

[0034]

表 1

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
被記録材料		A	В	С	D	E	F	G	Н	I
インク吸収層	ブタノイル基 含有量 (重量%)	37.0	37.0	37.0	37.0	53.0	53.0	53.0	66.0	_
	アセチル基 含有量 (重量%)	13.0	13.0	13.0	13.0	2.0	2.0	2.0	_	_
	水酸基 含有量(重量%)	1.7	2.0	1.7	2.0	1.6	1.6	1.6	_	_
物性	乾燥性	0	0	0	0	×	×	×	×	0
	光沢性	0	0	0	0	×	×	×	×	×
	画像再現性	0	0	0	0	×	×	×	×	×

[0035]

ルエーテル類を含む顔料タイプの非水系インクジェット

【発明の効果】本発明の被記録材料は、従来のグリコー 50 インクに対して、乾燥性に優れ、かつ印字画像の光沢



(6)

特開2002-219864

10

性、画像再現性が優れており、さらに印字画像を屋外使 用する場合に、プラスチックフィルムをラミネート加工 しないでも、十分に耐え得る物性を有している。

フロントページの続き

(72) 発明者 明田 秀治 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・ インクテック株式会社内 Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06 2H086 BA15 BA19 BA34 BA41 【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成14年11月5日(2002.11.5)

【公開番号】特開2002-219864 (P2002-219864A)

【公開日】平成14年8月6日 (2002.8.6)

【年通号数】公開特許公報14-2199

【出願番号】特願2001-18754 (P2001-18754)

【国際特許分類第7版】

B41M 5/00

B41J 2/01

[FI]

B41M 5/00

В

B41J 3/04

101 Y

#### 【手続補正書】

【提出日】平成14年8月5日(2002.8.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体が、重合度200~860、水酸基価25<u>KOH</u>mg/g以上の重合体である請求項1~3のいずれか1項に記載のインクジェット被記録材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】上記セルロースアセテートブチレートは、 単独でも使用できるが、必要に応じてインク吸収層と基

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

gのものである。

【手続補正3】

【補正内容】

【0023】 (実施例3)

材との密着性を考慮して、さらに塩化ビニルー酢酸ビニ ル共重合体を添加することができる。該塩化ビニルー酢

酸ビニル共重合体の配合割合は、セルロースアセテート

ブチレート100重量部に対して10~15重量部の割

合である。該塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体の配合割 合が前記上限を越える場合には、インク吸収層における

インクの乾燥性、画像再現性などが低下するという問題

がある。また、該塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体は、

重合度200~860の範囲で、かつ水酸基価が25K

OHmg/g以上、好ましくは30~60KOHmg/

## 塗工液 C

・セルロースアセテートブチレート(イーストマン コダック社製、CAB-381-2) 13.5部

・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂(重合度 200~860、水酸基価30KOHmg/g以上)

1.5部

・メチルエチルケトン

85.0部

【手続補正4】 【補正対象書類名】明細書 【補正方法】変更

【補正内容】

# 塗工液D

- ・セルロースアセテートブチレート (イーストマンコダック社製、CAB-381-20) 13.5部
- ・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂(重合度200~ 860、水酸基価30KOHmg/g以上)1.5部
- ・メチルエチルケトン

85.0部

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書



【補正内容】

【0027】(比較例3)

【補正対象項目名】0027 【補正方法】変更

# 塗工液G

・セルロースアセテートブチレート (イーストマン コダック社製、CAB-551-0.01)

13.5部

・塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂(重合度200 ~860、水酸基価30<u>KOH</u>mg/g以上)

1.5部

・メチルエチルケトン

85.0部